

⑫ 公開特許公報(A) 平1-132004

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月24日

H 01 B 5/14
B 32 B 9/00
H 01 B 13/00

H C B

A-7227-5E
A-2121-4F
B-8832-5E

審査請求 未請求 発明の数 2 (全 8 頁)

⑭ 発明の名称 透光性導基板およびその製造方法

⑮ 特 願 昭62-288559

⑯ 出 願 昭62(1987)11月17日

⑰ 発 明 者 古 野 隆 一 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

⑱ 発 明 者 西 田 英 治 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

⑲ 発 明 者 前 田 海 夫 富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式会社高岡工場内

⑳ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 横山 吉美

明 細 書

1 発明の名称

透光性導電基板およびその製造方法

2 特許請求の範囲

1 透光性耐熱基板(1)、透光性耐熱基板(1)の両面または片面に密着した平均径0.05~5 μ m、平均深さ0.03~0.5 μ mのクレータ状の凹凸を有するSiO₂薄膜(2)およびSiO₂薄膜(2)に密着した透明導電膜(3)からなることを特徴とする透光性導電基板

2 透明導電膜(3)が、スズ含有酸化インジウム膜(ITO膜)からなる特許請求の範囲第1項記載の透光性導電基板

3 透明導電膜(3)が、フッ素含有酸化スズ膜(FTO膜)からなる特許請求の範囲第1項記載の透光性導電基板

4 透明導電膜(3)が、SiO₂薄膜(2)に密着したITO膜(3a)およびITO膜(3a)に密着したFTO膜(3b)からなる特許請求の範囲第1項記載の透光性導電基板

5 成分(4)SiO₂に換算した濃度が1~20重量%のアルコキシシランおよび/またはその加水分解縮合物の有機溶剤溶液に、成分(4)1~10重量%の有機溶剤溶解性の高分子物質および成分(4)0.05~5重量%の前記成分(4)と非相溶性で、かつ成分(4)の溶剤に溶解性の有機化合物を添加溶解した溶液に、透光性耐熱基板(1)を浸漬して一定速度で引き上げ、乾燥後250~500℃の温度で加熱焼成して透光性耐熱基板(1)の両面または片面にクレータ状凹凸を有するSiO₂薄膜(2)を形成し、ついで、このSiO₂薄膜(2)を有する透光性耐熱基板(1)を400~550℃に加熱保持し、透明導電膜(3)形成用前駆体溶液の霧化微粒子を含有するキャリアガスと接触させることを特徴とする透光性導電基板の製造方法

6 成分(4)の高分子物質が、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)である特許請求の範囲第5項記載の透光性導電基板の製造方法

7 透明導電膜(3)形成用前駆体溶液の霧化を、超音波霧化法により行う特許請求の範囲第5項記載

の透光性導電基板の製造方法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、透光性導電基板に係り、さらに詳しくは、透光性耐熱基板の上に、 SiO_2 薄膜および透明導電膜を形成した表面に凹凸を有する透光性導電基板およびその製造方法に関する。

本発明の透光性導電基板は、透光性および透過光の散乱性に優れる導電性基板であり、非晶質シリコン太陽電池用の電極基板として好適である。

(従来の技術)

非晶質シリコン太陽電池の光変換率を向上させることを目的として、非結晶質シリコン層中の光の経路を延長する試みが種々検討されている。

たとえば、透光性導電基板の導電膜の結晶を配向させ、導電膜表面に凹凸を有するテクスチャーを形成する方法が、特開昭60-240166号公報に、また、透光性基板に研磨法またはエッチング法により凹凸を設け、この基板に導電膜を形成する方法が、特開昭60-049679号公報および昭和60年

シリコン半導体層の形成条件によって最適なテクスチャー構造が異なるため、サブミクロン・オーダーでテクスチャーをコントロールする必要があり、目的とする抵抗値、膜厚、光学特性等を満足する導電膜の成膜条件の最適化は極めて困難である。

一方、透光性基板表面に研磨法で凹凸を設ける方法では、均一な凹凸が形成できず、また、ケミカルエッチング法で凹凸を形成する方法では、 $1\mu\text{m}$ 以下の凹凸の形成が可能であるが、テクスチャーとしては不向きな滑らかな凹凸が形成されるため、何れも有効な方法とは言えない。

また、導電膜のアンダーコート層の SiO_2 膜に凹凸を形成する方法においては、ガラス基板に SiO_2 膜形成用溶液を被覆後の保持条件、たとえば、雰囲気、相対湿度等によりアルコキシシラン化合物の加水分解速度をコントロールして凹凸を形成しているが、これらの条件にはフレキシビリティがほとんどないため、コントロールは極めて難しく工業的な方法として採用しがたい。

本発明は、光散乱率(ヘイズ率)が大きく、非

度サンシャイン計画研究開発の概況(財団法人日本産業技術振興会、昭和61年4月)に開示されている。

一方、非晶質シリコン太陽電池用の透光性導電基板のアンダーコート用として、アルコキシシラン化合物、水およびアルコールを含有する溶液をガラス基板に被覆し、特定の条件で処理した表面に凹凸を有する SiO_2 膜が、特開昭62-3046号公報に開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

非晶質シリコン太陽電池の光変換率を向上するためには、薄い非晶質シリコン半導体層中を通過する光の経路を如何に長くとるかが一つのポイントとなる。薄い非晶質シリコン半導体層中の光の経路を延長する手段として、前記引用したように透光性導電膜表面、透光性基板または導電膜のアンダーコート層表面に凹凸を設け、受光面からの入射光を散乱させる方法が提案された。

しかしながら、前記透光性導電膜表面にテクスチャーを形成する方法においては、非晶質シリコ

晶質シリコン太陽電池用として好適な透光性導電基板およびその製造方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、アルコキシシラン化合物を主成分とする SiO_2 薄膜形成用組成物を用いディッピング法により形成したクレーター状の凹凸を有する SiO_2 アンダーコート膜上に、透明導電膜を形成した透光性導電基板のヘイズ率が50%にも達し、かつ、 SiO_2 薄膜形成用組成物の組成比を変えることにより、ヘイズ率を1~50%の範囲で任意にコントロールできることを見出し、本発明を完成した。

本発明は、透光性耐熱基板(1)、透光性耐熱基板(1)の両面または片面に密着した平均径0.05~5 μm 、平均深さ0.03~0.5 μm のクレーター状の凹凸を有する SiO_2 薄膜(2)および SiO_2 薄膜(2)に密着した透明導電膜(3)からなることを特徴とする透光性導電基板である。

本発明を本発明の一実施態様を示す第1図に基

ついて説明する。

透光性耐熱基板(1)は、可視光範囲の光透過率が大きく、550℃までの温度で状態変化を起こさない表面が平滑な基板である。たとえば、ソーダライムガラス基板、ホウケイ酸ガラス基板、ケイ酸ガラス基板などの電子素子用に一般に使用されている透光性基板が使用でき、大量に供給され、安価なソーダライムガラス基板が好ましく使用される。

SiO₂薄膜(2)は、表面に平均径0.05～5μm、平均深さ0.03～0.5μmのクレーター状の凹凸を有する透明導電膜(3)のアンダーコート膜であり、第1図においては、透光性耐熱基板(1)の片面に密着して設けられているが、両面に設けてもよい。

クレーター状凹凸の平均径、平均深さおよび平均ピッチには特に制限はなく、任意に選択することができる。

SiO₂薄膜(2)は、前記透光性耐熱基板(1)を下記SiO₂薄膜形成用組成物に浸漬し、一定速度で引き上げて乾燥した後、250～500℃に加熱処理す

有機溶剤は、前記成分(a)を溶解し得るものであり、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール等の低級アルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等の酢酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類およびβ-ジケトン類などの、比較的に低沸点の有機溶剤の1種の単独または2種以上の混合溶剤が、乾燥性の点から好ましく使用される。

成分(b)は、SiO₂薄膜形成用組成物の粘度調整剤であり、前記有機溶剤に溶解し溶液粘度を増大させることのできる高分子物質であればよく、たとえば、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)、メチルセルロース(MC)、エチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリアクリル酸などの増粘剤として知られた高分子物質が使用される。これらは1種または2種以上で使用でき、特にHPCが好ましく使用される。

成分(c)は、前記成分(a)と非相溶性で、かつ、前

ることにより、透光性耐熱基板(1)の両面または片面に密着して形成することができる。

前記SiO₂薄膜形成用組成物は、成分(a)アルコキシシランおよび/またはその加水分解縮合物をSiO₂に換算して1～20重量%含有する有機溶剤溶液に、成分(b)有機溶剤溶解性高分子物質1～10重量%および成分(c)前記成分(a)と非相溶性で、かつ成分(a)の有機溶剤に溶解性の有機化合物0.05～5重量%および所望により添加されるガラス質形成剤などの添加物を添加、溶解した溶液である。

成分(a)は、一般式：Si(OR)₄で表され、式中のRが、1価の炭化水素基、好ましくは炭素数1～8のアルキル基、たとえば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ノルマルヘキシル基、2-エチルヘキシル基等の少なくとも1種であるアルコキシシラン、さらに好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどおよび/またはそれらの1種の単独または2種以上の加水分解縮合物である。

記有機溶剤に可溶性の有機化合物である。たとえば、フタル酸メチル、フタル酸エチル、フタル酸ブチル、フタル酸オクチル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ブチル、アジピン酸オクチル、セバシン酸オクチル等の二塩基酸エステル類、オキシ酸エステル類、脂肪酸エステルなどが挙げられ、これらの1種の単独または2種以上が使用される。

SiO₂薄膜形成用組成物は、基本的には、前記成分(a)、(b)および(c)の有機溶剤溶液であるが、所望により各種の添加物を添加することができ、通常、緻密なSiO₂薄膜を形成するためにガラス質形成剤、たとえば、無機または有機のリン化合物、ホウ素化合物、スズ化合物、アンチモン化合物、ビスマス化合物などが添加される。特に、無機リン化合物が好ましく添加され、さらに好ましくはリン酸H₃PO₄を添加する。

透光性耐熱基板(1)の両面または片面に形成されるSiO₂薄膜(2)のクレーター状凹凸の平均径、平均深さおよび平均ピッチは、前記SiO₂薄膜形成用組成物の成分(c)の種類および添加量、溶剤の揮発速

度等を選択することにより任意にコントロールすることができる。

透明導電膜(3)は、1 μ m以下の膜厚で透光性および導電性を有する、好ましくはシート抵抗値が10 Ω/\square 以下の膜である。たとえば、スズ含有酸化インジウム膜(I TO膜)、フッ素含有酸化スズ膜(F TO膜)、アンチモン含有酸化スズ膜(A TO膜)、アルミニウム含有酸化亜鉛膜などが挙げられる。透光性に優れ、比較的に薄い膜厚でも抵抗値の低いI TO膜および成膜条件の選択によりテクスチャを容易に形成できるF TO膜が好ましく採用でき、シート抵抗値が低く、かつ非晶質シリコン半導体層形成時に起こりやすい導電膜成分の半導体層への拡散による特性の劣化を防止できるI TO膜上にF TO膜を積層した複合膜が、さらに好ましく採用される。

透明導電膜(3)は、前記方法でクレーター状凹凸を有するSiO₂膜(2)を形成した透光性耐熱基板(1)を400～550℃に加熱保持し、透明導電膜形成用前駆体溶液の霧化微粒子を含有するキャリアー

ガスと接触させることにより、クレーター状凹凸を有するSiO₂膜(2)に密着して形成することができる。透明導電膜形成用前駆体溶液は、透明導電膜中の金属成分を金属種とする溶剤溶解性の金属化合物または金属化合物間の溶剤溶解性の反応生成物の溶液である。溶剤として、水、低級アルコール類、低級アルキルエステル類、ケトン類、ケト酸類、 β -ジケトン類およびそれらの2種以上の混合溶剤が使用でき、特にアセチルアセトンが好ましく使用される。透明導電膜形成用前駆体溶液の霧化方法には、特に制限はないが、均一な粒径の霧化微粒子の得られ易い超音波霧化法が好ましく採用される。透明導電膜形成用前駆体溶液の霧化微粒子を、予め加熱保持した基板上に搬送するキャリアーガスは、通常、空気を使用するが、条件により窒素ガス、窒素ガスまたは酸素ガスを混合して酸素濃度を制御した空気、酸素ガスなどを使用する。透明導電膜形成用前駆体溶液の霧化微粒子を含有するキャリアーガスと基板との接触方法には、特に制限はないが、均一な膜質および膜

厚の透明導電膜の形成には、透明導電膜形成成分の拡散接触を利用するのが好ましく、その手法として、基板面とキャリアーガスの流線とが平行となるようにコントロールして接触させる方法が好ましく採用される。これらの成膜方法は、パイロゾル・プロセス(P P法)として知られており、透明導電膜(3)の形成方法として好適である。

また、真空蒸着法、スパッタリング法、スプレー法、CVD法なども透明導電膜(3)の形成方法として採用できる。

本発明の透光性導電基板の分光光度計を用いて測定した光学特性は、400～800nmの可視光領域において、全可視光透過率(散乱透過率+直線透過率)が80%以上で、ヘイズ率が50%に達する。またそのヘイズ率は、SiO₂薄膜の組成の選択により1～50%の範囲で制御することができる。さらに、シート抵抗は、透明導電膜の膜厚および成膜条件の選択により任意にコントロールできる。

(作 用)

本発明の透光性導電基板は、透光性耐熱基板(1)上に、アンダーコート層としてのクレーター状凹凸を有するSiO₂薄膜(2)および透明導電膜(3)を積層してなることを特徴とする。

また、その製造方法において、SiO₂薄膜(2)を前記SiO₂薄膜形成用組成物を用い、ディッピング法により形成することを特徴とする。

本発明の透光性導電基板においては、そのアンダーコート層のクレーター状凹凸を有するSiO₂薄膜(2)を通過する際に、光が大きく、かつランダムに屈折および反射し、優れた光散乱性が発現する。

また、透明導電膜(3)の最上層がF TO膜である場合には、テクスチャーの形成も可能であり、透過光はさらに複雑に屈折および反射するため、高いヘイズ率が得られる。

SiO₂薄膜(2)の形成にあたり、成分(a)アルコキシシランおよび/またはその加水分解縮合物の溶液に、成分(b)高分子物質および(c)前記成分(a)に非相溶性の有機化合物を添加したSiO₂薄膜形成用組成物を

用いたことにより、浸漬、引き上げ後の乾燥時に、溶剤の揮発と共に成分(II)の有機化合物が塗膜中から塗膜表面に微粒子化して分離し、焼成によりこの有機化合物の微粒子の抜け後が、クレータ状凹凸として形成される。成分(II)の高分子物質は、有機化合物微粒子の凝集を防止すると共に、 SiO_2 薄膜形成用組成物の粘度を調整し、1回のディッピング操作で形成される SiO_2 薄膜(II)の膜厚をコントロールする。各成分の種類および組成比、特に成分(II)の有機化合物の種類と組成比および溶剤の揮発速度により、クレータ状凹凸の大きさ(平均径および深さ)および密度(平均ピッチ)が制御でき、その結果、ヘイズ率の制御された透光性導電基板が得られる。

(実施例)

本発明を、実施例および比較例により、さらに詳細に説明する。

ただし、本発明の範囲は、以下の実施例により何等限定されるものではない。

販の SiO_2 薄膜形成用組成物(商品名・NSI-500、日本曹達製)を準備した。

(a) SiO_2 薄膜(II)の形成

前記調製した SiO_2 薄膜形成用組成物：A-1～A-4および比較用 SiO_2 薄膜形成用組成物：C-1のそれぞれに、透光性耐熱基板(II)として良く洗浄し、片面に予め剥離テープを張りつけたソーダライムガラス基板(50 mm × 100 mm × 1.1 mm)を浸漬し、20 cm/分の一定速度で引き上げ、大気中に放置して乾燥した。剥離テープを剥離した後、電気炉中で170℃に10分間保持して予備加熱し、さらに昇温して500℃に30分間加熱して焼成し、透光性耐熱基板(II)の片面に SiO_2 薄膜(II)を形成した。

(2) 透明導電膜(III)の形成

(a) 透明導電膜形成用前駆体溶液

有機インジウム化合物のアセチルアセトン溶液にジブチルチンジアセテートを溶解し、 Sn/In (原子比)が0.05で、 In_2O_3 に換算した濃度が2.78重量%のITO膜形成用前駆体溶液を調製

(1) クレータ状凹凸を有する SiO_2 薄膜(II)の形成

(a) SiO_2 薄膜形成用組成物の調製

テトラエトキシシラン219 g、エタノール643 g、酢酸206 gおよび35%塩酸0.3 gを混合し、還流条件下に10時間攪拌保持し、 SiO_2 に換算した濃度が5.9重量%のテトラエトキシシランの加水分解縮合物と未反応テトラエトキシシランとを含有する溶液を調製した。

前記調製した溶液863 gに、ヒドロキシプロピルセルロース(商品名・HPC-H、日本曹達製)の5重量%エタノール溶液41.98 gを加えて混合後、H₂PO₄の5.38重量%エタノール溶液66.8 g(P_2O_5 換算7.5重量%)を添加して均一に混合した。ついで、この溶液に、ジオクチルアジベート(DOA)の含有量が、0.25重量%、0.5重量%、1重量%および3重量%の4水準となるように添加、混合して SiO_2 薄膜形成用組成物：A-1～A-4を調製した。

また、比較用の SiO_2 薄膜形成用組成物：C-1として、テトラエトキシシランを主成分とする市

した。

また、四塩化スズのメタノール溶液にフッ化アンモニウムを溶解し、 P/Sn (原子比)が、0.05で、 SnO_2 に換算した濃度が6重量%のFTO膜形成用前駆体溶液を調製した。

(b) 透明導電膜(III)の形成

コンベアー炉の中央部に、キャリアーガス導入部を有するPP法薄膜形成装置を用い、超音波霧化器に前記調製した透明導電膜形成前駆体溶液を仕込み、0.8 MHzの超音波振動を発生させて霧化微粒子化し、キャリアーガス中に分散させ、PP法薄膜形成装置に導入した。一方、前記第(2)項で SiO_2 薄膜(II)を形成した透光性耐熱基板(II)を、コンベアーに乗せて炉内に送り込み、400～550℃に加熱して、前記炉内に導入した透明導電膜形成前駆体溶液の霧化微粒子を含有するキャリアーガスと接触させ、 SiO_2 薄膜(II)上にITO膜またはFTO膜を有する透光性導電基板を作製した。

また、ITO膜を形成した基板上に、同様な操作でFTO膜を形成し、 SiO_2 薄膜(II)上にITO膜

／FTO膜の2層膜を有する透光性導電基板を作製した。

(4) ヘイズ率

自記分光光度計を用い、前項で作製した透光性導電基板の光透過率を測定し、下記式によりヘイズ率：H(%)を算出した。

$$H(\%) = \frac{T_r - T_d}{T_r} \times 100$$

T_r : 分光全透過率

T_d : 分光直線透過率

算出したヘイズ率を、第1表に示す。

また、実施例番号10で作製した透光性導電基板の300～800nm域における分光透過曲線およびヘイズ率を、第2図に示す。

第 1 表

番 号	SiO ₂ 薄膜形成用組成物		透 明 導 電 膜		シート 抵抗値 Ω/□	ヘイズ 率 (%)
	試料番号	DOA添加量	種 類	膜厚 (Å)		
実 施 例	1	A-1	0.3wt%	ITO	2,000	8
	2			FTO	3,150	5
	3			ITO/FTO	2,000/450	7
	4	A-2	0.5wt%	ITO	2,000	14
	5			FTO	3,150	10
	6			ITO/FTO	2,000/450	15
	7	A-3	1.0wt%	ITO	2,000	22
	8			FTO	3,150	18
	9			ITO/FTO	2,000/450	21
	10	A-4	3.0wt%	ITO	2,000	49
	11			FTO	3,150	50
	12			ITO/FTO	2,000/450	49
比 較 例	1	C-1	—	ITO	2,000	0
	2			FTO	3,150	2
	3			ITO/FTO	2,000/450	0

(発明の効果)

前記実施例結果の第1表に示したように、市販の SiO_2 薄膜形成用組成物を用いて SiO_2 薄膜(2)を形成し、その上に透明導電膜(3)を形成した比較例の透光性導電基板においては、透明導電膜(3)を成膜条件を厳しくコントロールしてテクスチャーを形成したFTO膜とした場合でも、ヘイズ率は2%と極めて低く、非晶質シリコン太陽電池用の透光性導電基板として有効なヘイズ率が得られない。

これに対し、本発明の透光性導電基板は、クレータ状凹凸を有する SiO_2 薄膜(2)上に透明導電膜(3)を有するため、極めて高いヘイズ率を有しており、非晶質シリコン太陽電池の電極用として好適である。また、 SiO_2 薄膜形成用組成物の成分(c)の有機化合物の添加量を変えるだけで、 SiO_2 薄膜(2)のクレータ状凹凸の平均径、平均深さおよび平均密度がコントロールされ、その結果、透明導電膜の成膜条件をシビアに制御しなくても任意のヘイズ率を有する透光性導電基板を製造することができる。

(c) ヘイズ率

特許出願人 (430) 日本曹達株式会社

代理人 (7125) 横山吉美

この透光性導電基板の電気特性は、実施例には示さなかったが、透明導電膜(3)の選択もしくは膜特性をコントロールすることにより、任意に調整することができる。

本発明は、非晶質シリコン太陽電池の電極用として好適なヘイズ率を有する透光性導電基板およびその製造方法を提供するものであり、その産業的意義は極めて大きい。

4 図面の簡単な説明

第1図 本発明の透光性導電基板の断面模式図

(使用符号)

- (1) 透光性耐熱基板
- (2) クレータ状凹凸を有する SiO_2 膜
- (3) 透明導電膜
- (3a) ITO膜層
- (3b) FTO膜層

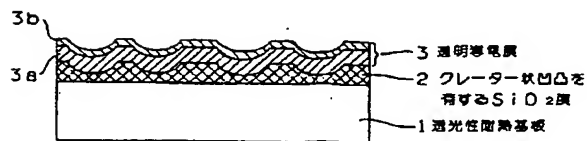
第2図 実施例番号10で作製した透光性導電基板の分光透過率曲線およびヘイズ曲線

(使用符号)

- (a) 分光全透過率
- (b) 分光直線透過率

図面の符号

第1図

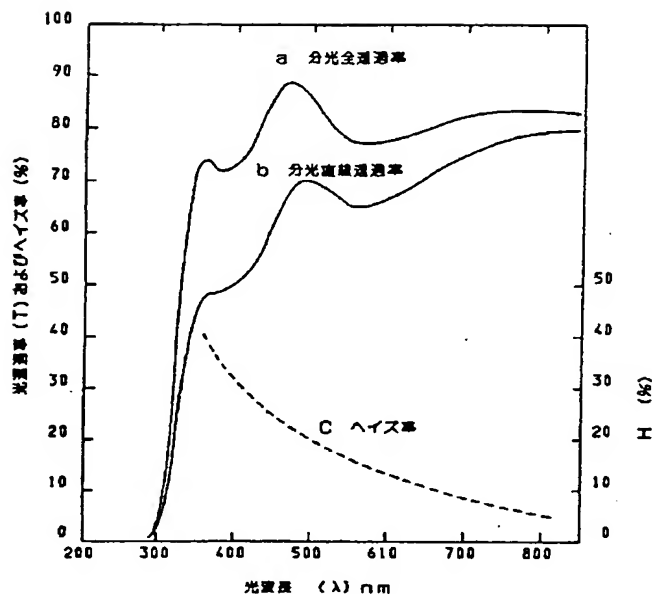


手続補正書

昭和63年 / 月 / 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

第 2 図



1. 事件の表示

昭和62年特許願第288559号

2. 発明の名称

透光性導電基板およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(430) 日本曹達株式会社

代表者 三宮 武夫

4. 代理人

〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

日本曹達株式会社内

電話 (279) 6901

(7125) 横山 吉美

5. 補正の対象

(1) 図面



6. 補正の内容

別紙のとおり

7. 添付書類

(1) 図面

2 通